

10/500283

(12)特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19)世界知的所有権機関
国際事務局(43)国際公開日
2003年8月21日 (21.08.2003)

PCT

(10)国際公開番号
WO 03/068393 A1

(51)国際特許分類: B01J 35/02, 27/24, C01G 23/00 // C01B 3/04, 13/02

(21)国際出願番号: PCT/JP02/08071

(22)国際出願日: 2002年8月7日 (07.08.2002)

(25)国際出願の言語: 日本語

(26)国際公開の言語: 日本語

(30)優先権データ: 特願2002-36587 2002年2月14日 (14.02.2002) JP

(71)出願人(米国を除く全ての指定国について): 科学技術振興事業団 (JAPAN SCIENCE AND TECHNOLOGY CORPORATION) [JP/JP]; 〒332-0012 埼玉県川口市本町4丁目1番8号 Saitama (JP).

(72)発明者: および
(75)発明者/出願人(米国についてのみ): 堂免一成

(DOMEN,Kazunari) [JP/JP]; 〒228-0803 神奈川県相模原市相模大野4-2-3-1201 Kanagawa (JP). 原亨和 (HARA,Michikazu) [JP/JP]; 〒231-0838 神奈川県横浜市中区豆口台179-3 Kanagawa (JP). 高田剛 (TAKATA,Tsuyoshi) [JP/JP]; 〒228-0802 神奈川県相模原市上鶴間8-2-21-201 Kanagawa (JP). 拠水幸太 (NUKUMIZU,Kota) [JP/JP]; 〒241-0005 神奈川県横浜市旭区白根4-26-1-101 Kanagawa (JP).

(74)代理人: 宮本暗視 (MIYAMOTO,Harumi); 〒105-0001 東京都港区虎ノ門一丁目19番14号 邦楽ビル7階 Tokyo (JP).

(81)指定国(国内): US.

(84)指定国(広域): ヨーロッパ特許 (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, SK, TR).

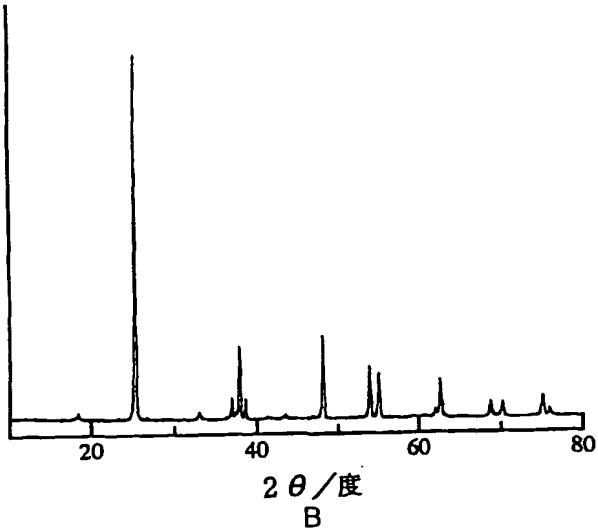
[続葉有]

(54)Title: PHOTOCATALYST COMPRISING TITANIUM FLUORIDE NITRIDE FOR WATER DECOMPOSITION WITH VISIBLE LIGHT IRRADIATION

(54)発明の名称: 可視光照射による水の分解用フッ化窒化チタンを含む光触媒



WO 03/068393 A1

A
強度(任意)

(57)Abstract: A photocatalyst comprising a titanium fluoride nitride represented by $\text{MeTi(IV)}\text{O}_b\text{N}_c\text{F}_e$ and obtained by doping either $\text{Ti(IV)}\text{O}_b\text{N}_c\text{F}_e$ of an anatase structure or $\text{Ti(IV)}\text{O}_b\text{N}_c\text{F}_e$ of a perovskite-anatase structure with at least one metal Me selected from the group consisting of alkalis and alkali metals (provided that b is 0.1 to 1, c is 0.1 to 1, and a is a value necessary for maintaining Ti(IV) and depends on b and c). This photocatalyst, which comprises the titanium fluoride nitride, is especially characterized by having deposited thereon at least one promoter selected from the group consisting of at least platinum, nickel, and palladium.

[続葉有]



添付公開書類:
国際調査報告書

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(57) 要約:

アナタース構造の $Ti(IV)O_aN_bF_c$ またはペロブスカイト～アナタース構造の $Ti(IV)O_aN_bF_c$ にアルカリ又はアルカリ金属からなる群から選択される少なくとも一種の金属 Me をドープした $MeTi(IV)O_aN_bF_c$ で表されるフッ化窒化チタンを含む光触媒(但し、 b が0.1～1、 c が0.1～1、 a は $Ti(IV)$ を維持する値であり、 b および c との関連で決まる。)、特に、少なくとも Pt 、 Ni および Pd からなる群から選択される少なくとも一種の助触媒を担持させたことを特徴とする前記フッ化窒化チタンを含む光触媒。

明細書

可視光照射による水の分解用フッ化窒化チタンを含む光触媒

技術分野

本発明は、フッ化窒化チタンを含む光触媒、特に可視光でプロトンを水素に還元、あるいは水を酸素に酸化できる水の可視光分解の可能性を持つ水の光分解反応に安定な光触媒に関する。

背景技術

光で触媒反応を行う技術としては、光触媒能を有する固体化合物に光を照射し、生成した励起電子やホールで反応物を酸化、あるいは還元して目的物を得る方法が既に知られている。

中でも、水の光分解反応は光エネルギー変換の観点から興味が持たれている。また、水の光分解反応に活性を示す光触媒は、光吸収、電荷分離、表面での酸化還元反応といった機能を備えた高度な光機能材料と見ることができる。

工藤、加藤等は、タンタル酸アルカリ、アルカリ土類等が、水の完全光分解反応に高い活性を示す光触媒であることを多くの先行文献を挙げて説明している〔例えば、Catal.Lett., 58(1999).153-155、Chem.Lett., (1999), 1207、表面, Vol.36, No.12(1998), 625-645(文献Aという)〕。

前記文献Aにおいては、水を水素または/および酸素に分解する反応を進めるのに有用な光触媒材料について解説しており、水の還元による水素生成反応、または酸化による酸素生成反応および水の

完全光分解反応用光触媒についての多くの示唆をしている。

また、白金、NiOなどの助触媒を担持した光触媒などについても言及している。

しかしながら、ここで解説されているものは、非金属としては酸素を含むものが主である。また、多くの固体光触媒は価電子帯と伝導帯の間にある禁制帯の幅、即ち、バンドギャップエネルギーが大きいため($> 3 \text{ eV}$)、低いエネルギーの可視光(エネルギー: 3 eV未満)で作動することができない。一方、バンドギャップエネルギーが小さく、可視光で電子、ホールを生ずることのできる従来の固体光触媒のほとんどは水の光分解反応等の反応条件下で光腐食作用を受ける。例えばCdS、Cu-ZnS等はバンドギャップは2.4 eVであるが酸化的な光腐食作用を受けるため、触媒反応が限定されている。一方、地表に到達する太陽光のほとんどはエネルギーの小さい可視光であり、太陽光で効率的に多様な触媒反応を進行させるためには可視光で作動し、かつ、光触媒反応下において安定な光触媒が必要不可欠である。しかしながら上述のように従来の技術で満足できるものは存在しかった。

前記したように地表で利用できる太陽光のほとんどは可視光であるため、可視光で励起電子とホールを生成でき、かつ、酸化および還元の種々の反応条件下で安定な光触媒を開発する必要があつた。従来の安定な光触媒のほとんどは金属酸化物、すなわち非金属元素として酸素を含むものである。このようなものでは、伝導帯及び価電子帯のエネルギー的な位置関係は酸素の価電子(O 2p)軌道のエネルギーによって大きく支配されるため、バンドギャップエネルギーが大きく、可視光で光触媒機能を発現させることができな

かった。そこで、本発明者らは、価電子のエネルギーが酸素より高い元素を金属と化合させ、それらの価電子軌道を混成させた場合、価電子帯のエネルギー的位置が高くなり、バンドギャップエネルギーを小さくすることができる事が予想され、このような化合物の中で光触媒反応条件下、安定なものを見出すことができれば、可視光で作動する新しい光触媒を創出できるものと考えていた。

窒素原子の価電子は酸素原子のそれに比べ高いエネルギーをもつたため、窒素原子を含有する金属化合物のバンドギャップエネルギーは金属酸化物のそれに比べ小さくすることができ、適切な量の窒素原子と結合した金属及び金属化合物は長波長の可視光の吸収によって励起電子とホールを生成することが可能となり、可視光で作動する光触媒となると考えた。そして、本発明者らは、このような光触媒の中で可視光の光分解等の反応条件下でも安定である化合物を見出すべく鋭意検討して、少なくとも1つの遷移金属を含むオキシナイトライドからなる化合物が前記条件を満たす光触媒として機能することを発見し、前記課題を解決した発明として既に提案している（特願2000-256681；2000年8月28日）。その化合物の多くはペロブスカイト結晶構造を取り、前記光触媒反応条件下の安定性の効果はこれによるものと推測された。

前記推測に基づいて発見された可視光活性の化合物として、TaやNbを含むものでは安定なものが得られるが、Ti(IV)を含む化合物では安定なものを得ることが困難であった。そこで、本発明者らは、Ti(IV)を含む化合物において、前記ナイトライド結合軌道の混成の原理による可視光活性の光触媒として有用な化合物をいかにしたら容易に得られるかを検討した。前記検討の中で

前記原理に基づく特性の確認は有用と考えた。

本発明の課題は、Ti(IV)のナイトライド結合を持つ可視光活性の光触媒として安定な化合物を提供することであり、また、前記化合物の製造方法を提供することである。そこで、いかにしたら、光触媒活性を持つTi(IV)を含む化合物にナイトライド結合を導入できるかを色々検討する中で、Ti(IV)がF結合を含む場合、Ti(IV)のナイトライド結合の導入が可能であることを見出し、 $TiO_aN_bF_c$ 、 $MeTiO_aN_bF_c$ 化合物類を用いることによりナイトライド結合を持つTi(IV)を含む化合物の合成が可能であり、得られた化合物が可視光で活性、特に水の光分解により水素または酸素を生成させる触媒としての可能性を見出し、前記本発明の課題を解決することができた。 $TiO_aN_bF_c$ および $MeTiO_aN_bF_c$ 化合物類において、MeはSrなどのアルカリ土類金属であり、cは0.1～1、bは0.1～1であり、好ましくは $b \geq 0.3$ であり、aは前記cおよびbとの関連において決まる値である。

因みに、従来の方法で酸化チタンをアンモニアで窒化すると、還元反応が起こり Ti^{3+} が生成してしまい、また、還元反応を抑制するため窒化条件を温和にすると充分な窒素を材料に導入することができないために、ナイトライド結合を持つTi(IV)を含む化合物の合成が不可能であり、材料の可視光応答性がひくく、600nm付近の可視光を吸収することができない。このようなことから、前記ナイトライド結合を持つTi(IV)を含む化合物の合成方法は画期的なものである。

発明の開示

本発明の第1は、 $Ti(IV)O_aN_bF_c$ または $Ti(IV)O_aN_bF_c$ にアルカリ又はアルカリ金属からなる群から選択される少なくとも一種の金属Meをドープした $MeTi(IV)O_aN_bF_c$ で表されるフッ化窒化チタンを含む光触媒(但し、bが0.1~1, cが0.1~1, aは $Ti(IV)$ を維持する値であり、bおよびcとの関連で決まる。)である。好ましくは、 $Ti(IV)O_aN_bF_c$ はアナタース構造、そして $MeTi(IV)O_aN_bF_c$ はペロブスカイト~アナタース構造を持つことを特徴とする前記フッ化窒化チタンを含む光触媒であり、より好ましくは、少なくともPt、NiおよびPdからなる群から選択される少なくとも一種の助触媒を担持させたことを特徴とする前記フッ化窒化チタンを含む光触媒である。

本発明の第2は、 $Ti(IV)O_aN_bF_c$ または $Ti(IV)O_aN_bF_c$ にアルカリ又はアルカリ金属からなる群から選択される少なくとも一種の金属Meをドープした $MeTi(IV)O_aN_bF_c$ で表されるフッ化窒化チタンを含む光触媒(但し、bが0.1~1, cが0.1~1, aは $Ti(IV)$ を維持する値であり、bおよびcとの関連で決まる。)からなる光水分解用触媒である。好ましくは、 $Ti(IV)O_aN_bF_c$ はアナタース構造、そして $MeTi(IV)O_aN_bF_c$ はペロブスカイト~アナタース構造を持つことを特徴とする前記フッ化窒化チタンを含む光水分解用触媒であり、より好ましくは、少なくともPt、Ni、RuおよびPdからなる群から選択される少なくとも一種の助触媒を担持させたことを特徴とする前記各フッ化窒化チタンを含む光水分解用触媒である。

本発明の第3は、 $(NH_4)_2TiF_dX_{8-d}$ で表され、少なくともF

を含むフッ化ハロゲン化チタンニアンモニウムとハロゲン化アンモニウムとを等モル～ハロゲン化アンモニウムを少量過剰で最高温度200°C～500°C、好ましくは300°C～450°C、で焼成して粗原料を形成し、次いで該粗原料を酸素原子換算でアンモニアに対して0.02%～10.00%の酸素、空気、または水を含んだアンモニア雰囲気で最高温度350°C～700°C、好ましくは400°C～600°Cで5時間以上窒化熱合成してTi(IV)O_aN_bF_cからなる光触媒を製造する方法である。

発明の第4、TiF_xX_{6-x}および/または(NH₄)₂TiF₄X_{6-x}で表され少なくともFを含むフッ化ハロゲン化チタンニアンモニウムとSrO、SrOHおよびSrXからなる群から選択される少なくとも一種とを焼成して粗原料、またはSrTiF₆を形成し、次いで該粗原料またはSrTiF₆を酸素原子換算でアンモニアに対して0.02～10.00%の酸素、空気、または水を含んだアンモニア雰囲気で、最高温度350°C～700°Cで5時間以上窒化熱合成してSrTi(IV)O_aN_bF_cからなる光触媒を製造する方法である。

図面の簡単な説明

第1図は、実施例1の窒化後のフッ化窒化チタンを含む化合物のX線回折線である。

第2図は、実施例1の窒化後のフッ化窒化チタンを含む化合物の紫外・可視吸収特性を示す（拡散反射スペクトルから得られる。以下同じ）。

第3図は、実施例1の窒化後のフッ化窒化チタンを含む化合物に白



金3%担持した光触媒による420nm以上の可視光での10v
o1.%メタノール水溶液からのH₂を生成する反応の経時変化を
示す。

第4図は、第3図の光触媒による420nm以上の可視光での
AgNO₃水溶液からのO₂を生成する反応の経時変化を示す。

第5図は、実施例2の窒化後のフッ化窒化チタンを含む化合物のX
線回折線である。

第6図は、実施例2の窒化後のフッ化窒化チタンを含む化合物の紫
外・可視吸収特性を示す。

第7図は、実施例2の窒化後のフッ化窒化チタンを含む化合物に白
金3%担持した光触媒による420nm以上の可視光での10v
o1.%メタノール水溶液からのH₂を生成する反応の経時変化を
示す。

第8図は、第7図の光触媒による420nm以上の可視光でのAg
NO₃水溶液からのO₂を生成する反応の経時変化を示す。

第9図は、実施例3の窒化後のフッ化窒化チタンを含む化合物のX
線回折線である。

第10図は、実施例3の窒化後のフッ化窒化チタンを含む化合物の
紫外・可視吸収特性を示す。

第11図は、実施例3の窒化後のフッ化窒化チタンを含む化合物に
白金3%担持した光触媒による420nm以上の可視光での10
v o1.%メタノール水溶液からのH₂を生成する反応の経時変化
を示す。

第12図は、第11図の光触媒による420nm以上の可視光
でのAgNO₃水溶液からのO₂を生成する反応の経時変化を示す。

す。

第13図は、実施例4の窒化後のフッ化窒化チタンを含む化合物のX線回折線である。

第14図は、実施例4の窒化後のフッ化窒化チタンを含む化合物の紫外・可視吸収特性を示す。

第15図は、実施例4の窒化後のフッ化窒化チタンを含む化合物に白金3%担持した光触媒による420nm以上の可視光での10vol.%メタノール水溶液からのH₂を生成する反応の経時変化を示す。

第16図は、第15図の光触媒による420nm以上の可視光でのAgNO₃水溶液からのO₂を生成する反応の経時変化を示す。

第17図は、実施例5のSrTiONF材料の紫外・可視吸収特性を示す。

第18図は、実施例5のSrTiONF材料に白金1重量%担持した光触媒による420nm以上の可視光での10vol.%メタノール水溶液からのH₂を生成する反応の経時変化を示す。

第19図は、第18図の光触媒による420nm以上の可視光でのAgNO₃水溶液からのO₂を生成する反応の経時変化を示す。

第20図は、比較例1の市販の酸化チタンP25焼成後の化合物のX線回折線である。

第21図は、第20図の化合物の紫外・可視吸収特性を示す。

第22図は、比較例2の酸化チタンをアンモニアNH₃気流中下で最高温度600°Cで、15時間焼成した窒化化合物のX線回

折線である。

第23図は、第22図の窒化化合物の紫外・可視吸収特性を示す。

第24図は、市販されているチタン酸ストロンチウムSrTiO₃のX線回折線である。

第25図は、第24図の化合物の紫外・可視吸収特性を示す。

第26図は、比較例4の市販されているチタン酸ストロンチウムSrTiO₃をアンモニアNH₃気流中下において、昇温速度10K/分で400°C(673K)まで昇温した後、この温度で5時間保持した化合物のX線回折線である。

第27図は、第26図の化合物の紫外・可視吸収特性を示す。

発明を実施するための最良の形態

本発明をより詳細に説明する。

A. 本発明の光触媒類は、請求の範囲で記載された構成要件を満足すれば得られる。

(NH₄)₂TiF_dX_{6-d}の化学組成のものとしては、(NH₄)₂TiF₆、(NH₄)₂TiF₂Cl₄などを好ましいものとして挙げることができる。

SrTi(IV)O_aN_bF_cの化学組成のものを作製する粗原料を得るための原料としては、TiF₄とSrF₂とを混合したものを好ましいものとして挙げることができる。

実施例

以下、実施例により本発明を具体的に説明するが、この例示によ

10

り本発明が限定的に解釈されるものではない。

実施例 1

まずヘキサフルオロチタン(IV)酸二アンモニウム($(\text{NH}_4)_2\text{TiF}_6$)と塩化アンモニウム(NH_4Cl)をモル比で1:1で混合する。次にこの混合物を金管の中に入れ、口を溶接によって封じる。この封じた金管を電気炉の中で400°C(673K), 12時間焼成する。焼成後、酸素を含んだアンモニア気流下(アンモニア流速0.2 dm³·min⁻¹, 酸素流速1 cm³·min⁻¹)で600°C(873K), 12時間の窒化により合成した。

白金の上記材料への担持は、0.1 mol·0.1 mol dm⁻³のテトラアンミンジクロロ白金Pt(NH_4)₄Cl₂溶液0.00357 dm³(Pt 3 wt%)を上記材料0.3 gに湯浴上で含浸させ、水分を蒸発させた。これを300°C(573K)で2時間水素により還元処理を行った。

焼成後の材料のX線回折を第1図に示す。図中の回折ピークはすべてTiNF(論文; *Angew. Chem. Int. Ed. Engle.* 27 (1988), No. 7から引用。)に帰属され、TiNFの生成が確認された。上記材料の紫外・可視吸収特性(拡散反射スペクトルから得られる。以下同じ)を第2図に示す。第2図より、上記材料は600 nmまでの可視光を吸収することがわかった。元素分析の結果よりTi:O:N:Fは1:1.76:0.13:0.10(TiO_{1.76}N_{0.13}F_{0.10})となった。

第3図に上記のとおり白金3%担持した材料0.2 gを10 v o 1.%メタノール水溶液0.310 dm³に懸濁し、420 nm以上の可視光を照射したときの、水素生成量の経時変化を示す。光源

1 1

は 3 0 0 W キセノンランプを用い、カットオフフィルターを通すことにより、4 2 0 n m 以上の可視光を照射した。図に示されるように、上記材料は 4 2 0 n m 以上の可視光照射下でメタノール水溶液から水素を定常的に生成できることがわかった。また、第 4 図に上記材料 0. 2 g を 0. 0 1 m o l d m ⁻³ A g N O ₃ 水溶液 0. 3 1 0 d m ³ に懸濁し、4 2 0 n m 以上の可視光を照射したときの、酸素生成量の経時変化を示す。反応は上記と同様の条件で行った。第 4 図より、上記材料は 4 2 0 n m 以上の可視光照射下で硝酸銀水溶液から酸素を生成できることがわかった。

以上のことから、T i N F は 4 2 0 n m 以上の波長を有する可視光でプロトンを水素に還元、及び水を酸素に酸化する能力を有することが確認された。

実施例 2

まずヘキサフルオロチタン(IV)酸ニアンモニウム [(N H ₄) ₂ T i F ₆] と塩化アンモニウム (N H ₄ C l) をモル比で 1 : 1 で混合する。次にこの混合物をガラス管の中に入れ、中を真空にして口を溶接によって封じる。この封じたガラス管を電気炉の中で 4 0 0 °C (673K) , 1 2 時間焼成する。焼成後、酸素を含んだアンモニア気流下 (アンモニア流速 0. 0 4 d m ³ · m i n ⁻¹ , 酸素流速 0. 2 c m ³ · m i n ⁻¹) , 5 0 0 °C (773K) , 1 0 時間の窒化により合成した。白金の上記材料への担持は、0. 1 m o l d m ⁻³ のテトラアンミンジクロロ白金 P t (N H ₃) ₄ C l ₂ 溶液 0.00357 d m ³ (P t 3 wt%) を上記材料 0. 3 g に湯浴上で含浸させ、水分を蒸発させた。これを 3 0 0 °C (573 K) で 2 時間水素により還元処理を行った。

焼成後の材料の X 線回折を第 5 図に示す。第 5 図中の回折ピーク

12

はすべて TiNF (前記論文参照) に帰属され、TiNFの生成が確認された。上記材料の紫外・可視吸収特性を第6図に示す。第6図より、上記材料は600nmまでの可視光を吸収することがわかった。元素分析の結果よりTi:O:N:Fは1:1.64:0.14:0.30となつた。

第7図に上記の通り白金3wt%担持した材料0.2gを10v0.1%メタノール水溶液0.310dm³に懸濁し、420nm以上の可視光を照射したときの、水素生成量の経時変化を示す。光源は300キセノンランプを用い、カットオフフィルターを通すことにより、420nm以上の可視光を照射した。第7図に示されるように、上記材料は420nm以上の可視光照射下でメタノール水溶液から水素を定常的に生成できることがわかった。また、第8図に上記材料0.2gを0.01mol dm⁻³AgNO₃水溶液0.310dm⁻³に懸濁し、420nm以上の可視光を照射したときの、酸素生成量の経時変化を示す。反応は上記と同様の条件で行った。第8図より、上記材料は420nm以上の可視光照射下で硝酸銀水溶液から酸素を生成できることがわかった。

以上のことから、TiNFは420nm以上の波長を有する可視光でプロトンを水素に還元、及び水を酸素に酸化する能力を有することが確認された。

実施例 3

まずヘキサフルオロチタン(IV)酸二アンモニウム[(NH₄)₂TiF₆]と塩化アンモニウム(NH₄Cl)をモル比で1:1で混合する。次にこの混合物をガラス管の中に入れ、中を真空にして口を溶接によって封じる。この封じたガラス管を電気炉の中で400°C

13

(673K), 12時間焼成する。焼成後、不活性ガス気流下で300°C (573K), 10時間焼成後、酸素を含んだアンモニア気流下(アンモニア流速 $0.2 \text{ dm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$, 酸素流速 $1 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$) 600°C (873K), 15時間の窒化により合成した。白金の上記材料への担持は、 0.1 mol dm^{-3} のテトラアンミンジクロロ白金Pt(NH_4)₃Cl₂溶液 0.00357 dm^3 (Pt 3 wt%)を上記材料 0.3 g に湯浴上で含浸させ、水分を蒸発させた。これを300°C (573 K)で2時間水素により還元処理を行った。

焼成後の材料のX線回折を第9図に示す。第9図中の回折ピークはすべてTiNFに帰属され、TiNFの生成が確認された。上記材料の紫外・可視吸収特性を第10図に示す。第10図より、上記材料は 600 nm までの可視光を吸収することがわかった。元素分析の結果よりTi:O:N:Fは $1:1.74:0.13:0.14$ となった。

第11図に上記の通り白金3 wt%担持した材料 0.2 g を 10 vol. \% メタノール水溶液 0.310 dm^3 に懸濁し、 420 nm 以上の可視光を照射したときの、水素生成量の経時変化を示す。光源は 300 W キセノンランプを用い、カットオフフィルターを通してにより、 420 nm 以上の可視光を照射した。第11図に示されるように、上記材料は 420 nm 以上の可視光照射下でメタノール水溶液から水素を定常的に生成できることがわかった。また、第12図に上記材料 0.2 g を $0.01 \text{ mol dm}^{-3} \text{ AgNO}_3$ 水溶液 0.310 dm^3 に懸濁し、 420 nm 以上の可視光を照射したときの、酸素生成量の経時変化を示す。反応は上記と同様の条件で行った。第12図より、上記材料は 420 nm 以上の可視光照射

14

下で硝酸銀水溶液から酸素を生成できることがわかった。

以上のことから、TiNFは420 nm以上の波長を有する可視光でプロトンを水素に還元、及び水を酸素に酸化する能力を有することが確認された。

実施例 4

まずヘキサフルオロチタン(IV)酸ニアンモニウム[$(\text{NH}_4)_2\text{TiF}_6$]と塩化アンモニウム(NH_4Cl)をモル比で1:1で混合する。次にこの混合物を金管の中に入れ、溶接によって封じる。この封じた金管をガラス管の中に入れる。ガラス管の中真空にした後、口を溶接によって封じる。この管を電気炉の中で400°C(673K), 12時間焼成する。焼成後、不活性ガス気流下で300°C(573K), 10時間焼成し、さらに酸素を含んだアンモニア気流下(アンモニア流速 $0.04 \text{ dm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$, 乾燥空気 $0.2 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$)でアンモニア気流下で流速 $0.04 \text{ dm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$ 500°C(773K), 10時間の窒化により合成した。白金の上記材料への担持は、 0.1 mol dm^{-3} のテトラアンミンジクロロ白金Pt(NH_3Cl_2 溶液 0.00357 dm^3 (Pt 3 wt%))を上記材料0.3gに湯浴上で含浸させ、水分を蒸発させた。これを300°C(573 K)で2時間水素により還元処理を行った。

焼成後の材料のX線回折を第13図に示す。第13図中の回折ピークはすべてTiNF(前記論文参照)に帰属され、TiNFの生成が確認された。上記材料の紫外・可視吸収を第14図に示す。第14図より、上記材料は600 nmまでの可視光を吸収することがわかった。元素分析の結果よりTi:O:N:Fは1:1.45:0.30:0.20となった。

15

第15図に上記の通り白金3wt%担持した材料0.2gを10vol.%メタノール水溶液0.310dm³に懸濁し、420nm以上の可視光を照射したときの、水素生成量の経時変化を示す。光源は300Wキセノンランプを用い、カットオフフィルターを通すことにより、420nm以上の可視光を照射した。第15図に示されるように、上記材料は420nm以上の可視光照射下でメタノール水溶液から水素を定常に生成できることがわかった。また、第16図に上記材料0.2gを0.01mol dm⁻³AgNO₃水溶液0.310dm³に懸濁し、420nm以上の可視光を照射したときの、酸素生成量の経時変化を示す。反応は上記と同様の条件で行った。第16図より、上記材料は420nm以上の可視光照射下で硝酸銀水溶液から酸素を生成できることがわかった。

以上のことから、TiNFは420nm以上の波長を有する可視光でプロトンを水素に還元、及び水を酸素に酸化する能力を有することが確認された。

実施例5

フッ化チタンTiF₄(0.9g)とフッ化ストロンチウムSrF₂(0.6g)をAr雰囲気中で混合し、金チューブに封管する。さらにこれをパイレックスガラス管内に真空封管して、10K/分で昇温した後、450°Cで8時間保ち、その後室温まで降温することにより、SrTiF₆を合成した。これを、酸素を含んだアンモニア気流下(アンモニア流速0.4dm³·min⁻¹、酸素流速0.4cm³·min⁻¹)で流速40dm³/分のアンモニアNH₃気流中下において、昇温速度10K/分で673Kまで昇温した後、この温度で5時間

1 6

保ち、その後 Ar 気流中下で室温まで降温することにより SrTiONF 材料を合成した。元素分析の結果より Sr : Ti : O : N : F は 1 : 2. 35 : 0. 30 : 0. 40 となった。助触媒である Pt は 塩化白金酸 H Pt Cl₆ を以下に示す反応溶液中に懸濁して光を照射して行う光電着によって触媒上に析出させた。助触媒の含浸量は、0. 1 ~ 10 重量% の範囲で変更できる。

上記材料の紫外・可視吸収を第 17 図に示す。第 17 図より、上記材料は 600 nm までの可視光を吸収することがわかった。第 18 図に上記の通り白金 1 重量% を担持させた光触媒 0. 2 g を 10 V 0.1% のメタノール水溶液 0. 200 dm³ に懸濁し、420 nm 以上の可視光を照射したときの、水素生成量の経時変化を示す。光源は 300 W キセノンランプを用い、420 nm 以下の波長光をカットする波長フィルターを通してにより、420 nm 以上の可視光を照射した。第 18 図に示されるように、上記材料は 420 nm 以上の可視光照射下でメタノール水溶液から水素を定常的に生成できることがわかった。また、第 19 図に上記材料 0. 2 g を 0. 01 モル / dm³ AgNO₃ 水溶液 0. 200 dm³ に懸濁し、420 nm 以上の可視光を照射したときの、酸素生成量の経時変化を示す。反応は上記と同様の条件で行った。第 19 図より、上記材料は 420 nm 以上の可視光照射下で硝酸銀水溶液から酸素を生成できることがわかった。以上のことから、SrTiONF は 420 nm 以上の波長を有する可視光でプロトンを水素に還元、及び水を酸素に酸化する能力を有することが確認された。

比較例 1

日本エアロジル社製酸化チタン P 25 を使用した。白金の上記材

料への担持は、 0.1 mol d m^{-3} のテトラアンミンジクロロ白金 [Pt(NH₃)₄Cl₂] 溶液 0.00357 d m^{-3} (Pt 3 wt%) を上記材料 0.3 g に湯浴上で含浸させ、水分を蒸発させた。これを 300°C (573 K) で 2 時間水素により還元処理を行った。

上記材料の X 線回折を第 20 図に示す。第 20 図中には、酸化チタンのアナターゼ相とルチル相の回折ピークが観られた。上記材料の紫外・可視吸収特性を第 21 図に示す。第 21 図より、上記材料は 400 nm までの紫外光のみを吸収し、可視光領域に吸収を持たないことがわかった。

実施例 1 と同様の条件で水素生成反応と酸素生成反応を行ったが、水素、酸素ともに生成しなかった。以上のことから、酸化チタン P 2 5 は 420 nm 以上の波長を有する可視光でプロトンを水素に還元、及び水を酸素に酸化する能力はない。

比較例 2

酸化チタンを流速 $1 \text{ d m}^{-3} \cdot \text{min}^{-1}$ のアンモニア NH₃ 気流中下、昇温速度 10 K min^{-1} で 600°C (873 K) まで昇温した後、この温度で 15 時間焼成することで窒化物を得た。白金の上記材料への担持は、 0.1 mol d m^{-3} テトラアンミンジクロロ白金 Pt(NH₃)₄Cl₂ 溶液 0.00357 d m^{-3} (Pt 3 wt%) を上記材料 0.3 g に湯浴上で含浸させ、水分を蒸発させた。これを 300°C (573 K) で 2 時間水素により還元処理を行った。

焼成後の材料の X 線回折を第 22 図に示す。第 22 図中に酸化チタンのアナターゼ相が観られた。上記材料の紫外・可視吸収特性を第 23 図に示す。第 23 図より、上記材料は 400 nm までの紫外光のみを吸収し、可視光領域に吸収を持たないことがわかった。

18

実施例 1 と同様の条件で水素生成反応と酸素生成反応を行ったが、水素、酸素は生成しなかった。以上のことから、酸化チタンの窒化物では 420 nm 以上の波長を有する可視光でプロトンを水素に還元、及び水を酸素に酸化する能力はない。

比較例 3

市販されているチタン酸ストロンチウム SrTiO_3 を用いた。助触媒である Pt は塩化白金酸 HPTCl_6 を以下に示す反応溶液中に懸濁して光を照射して行う光電着によって触媒上に析出させた。助触媒の含浸量は、0.1～10重量% の範囲で変更できる。

焼成後の材料の X 線回折を第 24 図に示す。第 24 図中の回折ピークは SrTiO_3 に帰属された。上記材料の紫外・可視吸収特性を第 25 図に示す。第 25 図より、上記材料は 370 nm までの紫外光を吸収することがわかった。実施例 1 と同様に可視光照射下で反応を行ったとき H_2 および O_2 の生成は見られなかった。

比較例 4

市販されているチタン酸ストロンチウム SrTiO_3 を、流速 40 $\text{dm}^3/\text{分}$ のアンモニア NH_3 気流中下において、昇温速度 10 K/分で 400 °C (673 K) まで昇温した後、この温度で 5 時間保ち、その後 Ar 気流中下で室温まで降温することにより $\text{SrTi(O}_\text{x}\text{N)}_x$ 材料を合成した。助触媒である Pt は塩化白金酸 HPTCl_6 を以下に示す反応溶液中に懸濁して光を照射して行う光電着によって触媒上に析出させた。助触媒の含浸量は、0.1～10重量% の範囲で変更できる。

焼成後の材料の X 線回折を第 26 図に示す。第 26 図中の回折ピークは SrTiO_3 に帰属された。上記材料の紫外・可視吸収特性

19

を第27図に示す。第27図より、上記材料は約600nmまでの可視光を吸収することがわかった。しかし、長波長側には還元によって生じるTi³⁺に由来すると予想できる吸収が観測された。実施例と同様に可視光照射下で反応を行ったときH₂およびO₂の生成は、みられなかった。

以上のことから、SrTiO₃をアンモニア中で窒化しても、420nm以上の波長を有する可視光でプロトンを水素に還元、及び水を酸素に酸化する能力を有する材料を得ることができなかった。

産業上の利用可能性

以上述べたように、本発明のTi(IV)のナイトライド結合を導入したTi_aN_bF_c、MeTi_aN_bF_c化合物類（ここで、MeはSrなどのアルカリ土類金属である。cは0.1～1，bは0.1～1であり、好ましくはb≥0.3であり、aは前記cおよびbとの関連において決まる。）は可視光において光触媒活性があるという。優れた効果がもたらされる。

20

請求の範囲

1. $Ti(IV)O_aN_bF_c$ または $Ti(IV)O_aN_bF_c$ にアルカリ又はアルカリ金属からなる群から選択される少なくとも一種の金属 Me をドープした $MeTi(IV)O_aN_bF_c$ で表されるフッ化窒化チタンを含む光触媒(但し。 b が $0.1 \sim 1$, c が $0.1 \sim 1$, a は $Ti(IV)$ を維持する値であり、 b および c との関連で決まる。)。
2. 少なくとも Pt 、 Ni および Pd からなる群から選択される少なくとも一種の助触媒を担持させたことを特徴とする請求の範囲 1 に記載のフッ化窒化チタンを含む光触媒。
3. $Ti(IV)O_aN_bF_c$ はアナタース構造、そして $MeTi(IV)O_aN_bF_c$ はペロブスカイト～アナタース構造を持つことを特徴とする請求の範囲 1 に記載のフッ化窒化チタンを含む光触媒。
4. 少なくとも Pt 、 Ni および Pd からなる群から選択される少なくとも一種の助触媒を担持させたことを特徴とする請求の範囲 3 に記載のフッ化窒化チタンを含む光触媒。
5. $Ti(IV)O_aN_bF_c$ または $Ti(IV)O_aN_bF_c$ にアルカリ又はアルカリ金属からなる群から選択される少なくとも一種の金属 Me をドープした $MeTi(IV)O_aN_bF_c$ で表されるフッ化窒化チタンを含む光触媒(但し。 b が $0.1 \sim 1$, c が $0.1 \sim 1$, a は $Ti(IV)$ を維持する値であり、 b および c との関連で決まる。)からなる光水分解用触媒。
6. 少なくとも Pt 、 Ni 、 Ru および Pd からなる群から選択

2 1

される少なくとも一種の助触媒を担持させたことを特徴とする請求の範囲 5 に記載のフッ化窒化チタンを含む光水分解用触媒。

7. $Ti(IV)O_aN_bF_c$ はアナタース構造、そして $MeTi(IV)O_aN_bF_c$ はペロブスカイト～アナタース構造を持つことを特徴とする請求項 5 に記載のフッ化窒化チタンを含む光水分解用触媒。

8. 少なくとも Pt、Ni および Pd からなる群から選択される少なくとも一種の助触媒を担持させたことを特徴とする請求の範囲 7 に記載のフッ化窒化チタンを含む光水分解用触媒。

9. $(NH_4)_2TiF_dX_{6-d}$ で表され、少なくとも F を含むフッ化ハロゲン化チタンニアンモニウムとハロゲン化アンモニウムとを等モル～ハロゲン化アンモニウムを少量過剰で最高温度 200 °C～500 °C で焼成して粗原料を形成し、次いで該粗原料を酸素原子換算でアンモニアに対して 0.02%～10.00% の酸素、空気、または水を含んだアンモニア雰囲気で最高温度 350 °C～700 °C で 5 時間以上窒化熱合成して $Ti(IV)O_aN_bF_c$ からなる光触媒を製造する方法。

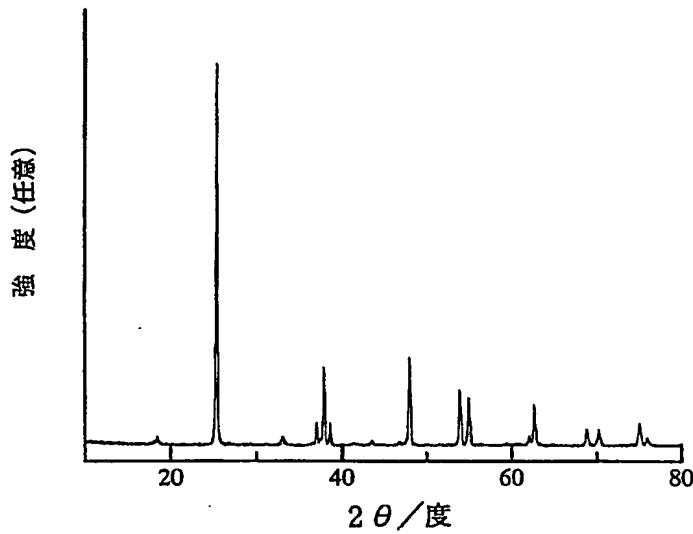
10. TiF_xX_{6-x} および／または $(NH_4)_2TiF_dX_{6-d}$ で表され少なくとも F を含むフッ化ハロゲン化チタンニアンモニウムと SrO、SrOH および SrX からなる群から選択される少なくとも一種とを焼成して粗原料、または SrTiF₆ を形成し、次いで該粗原料または SrTiF₆ を酸素原子換算でアンモニアに対して 0.02～10.00% の酸素、空気、または水を含んだアンモニア雰囲気で、最高温度 350 °C～700 °C で 5 時間以上窒化熱合成して $SrTi(IV)O_aN_bF_c$ からなる光触

2 2

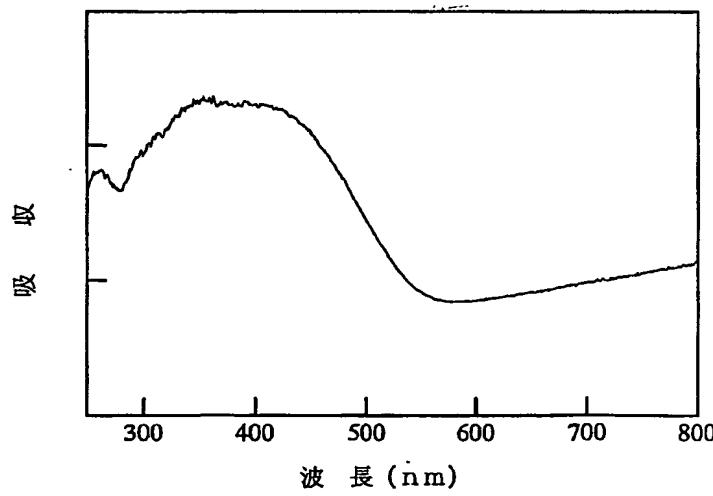
媒を製造する方法。

1 / 14

第1図

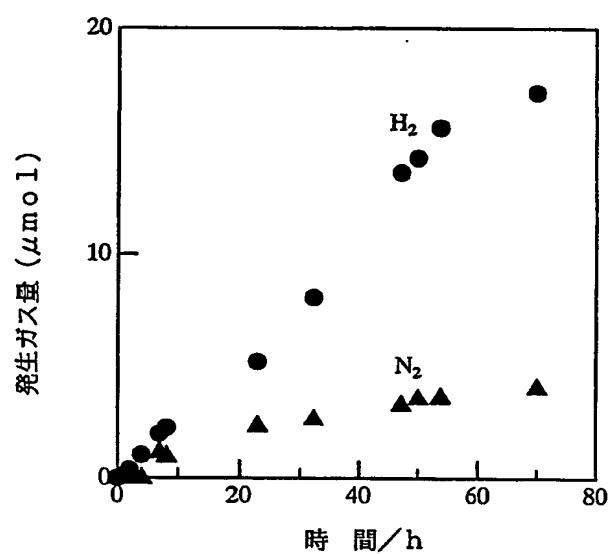


第2図

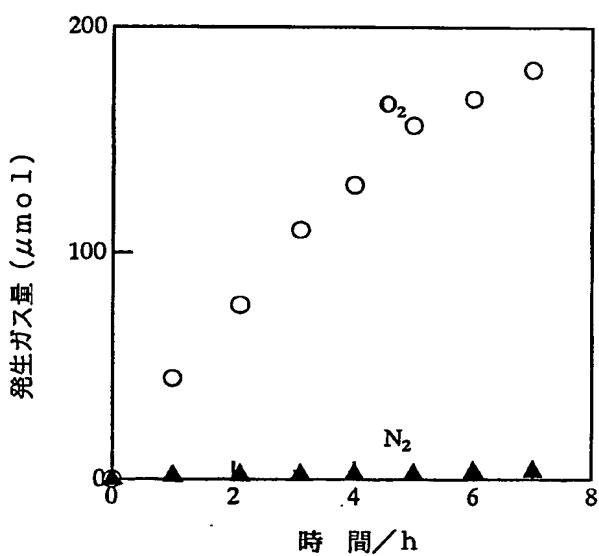


2 / 14

第3図

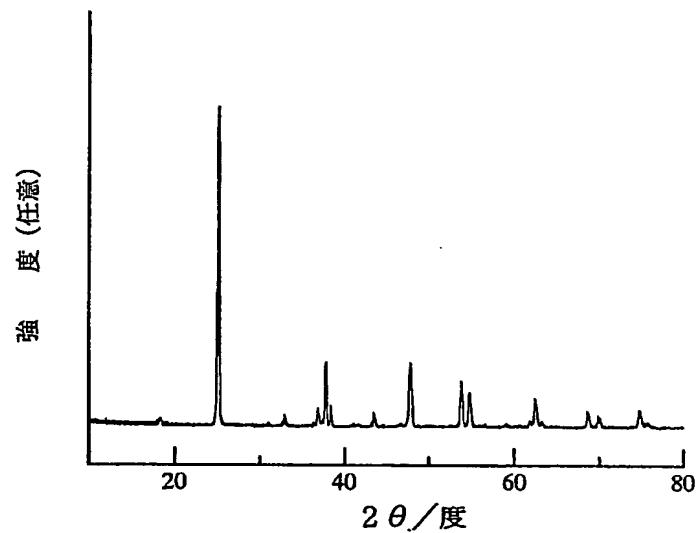


第4図

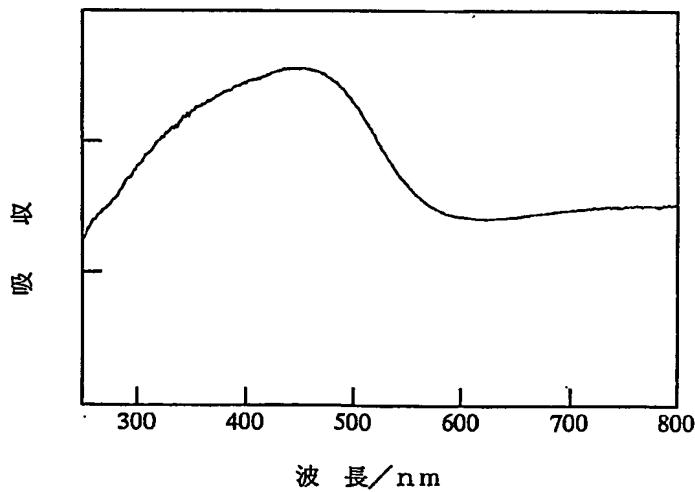


3 / 14

第5図

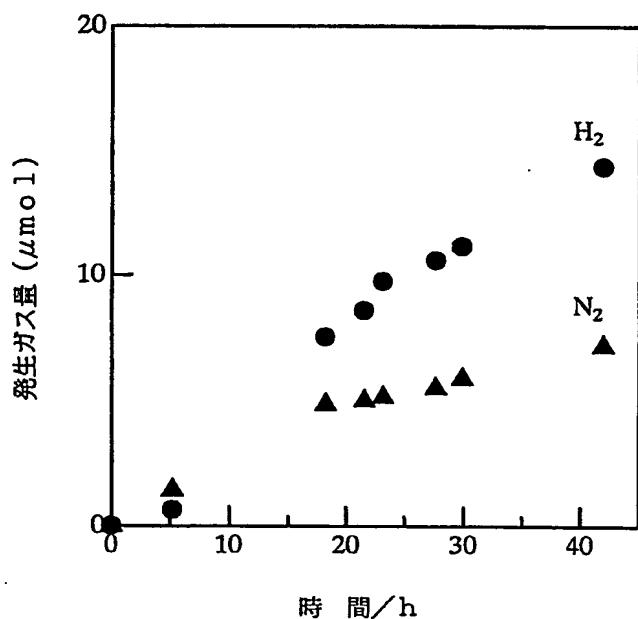


第6図



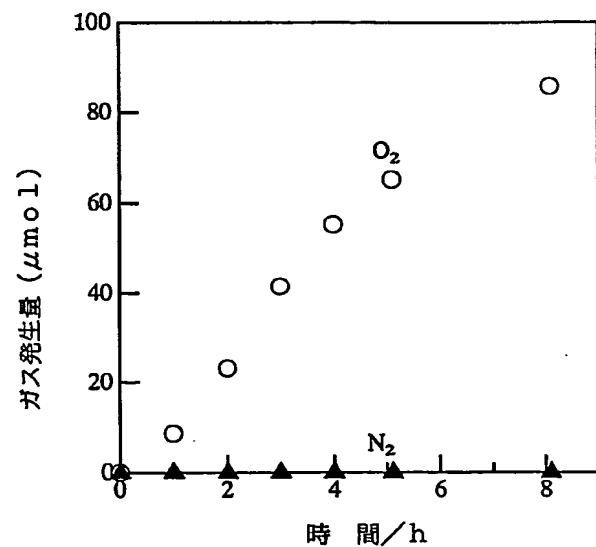
4 / 14

第7図

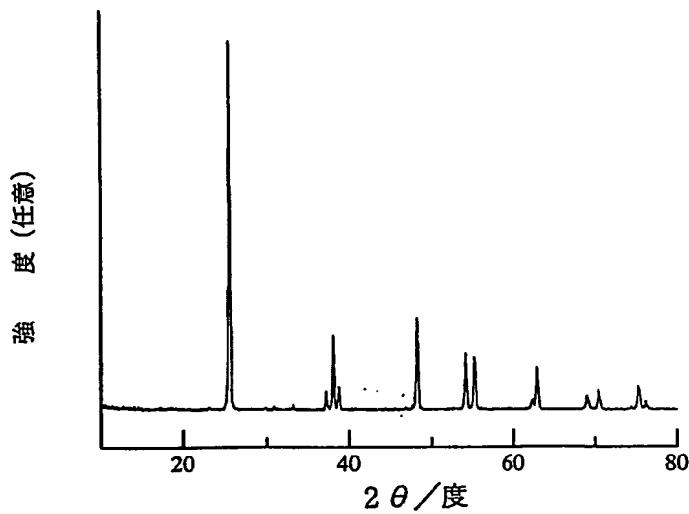


5 / 14

第8図

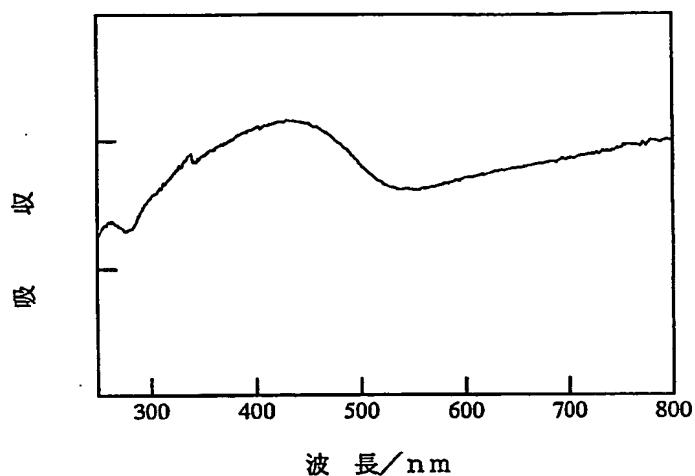


第9図

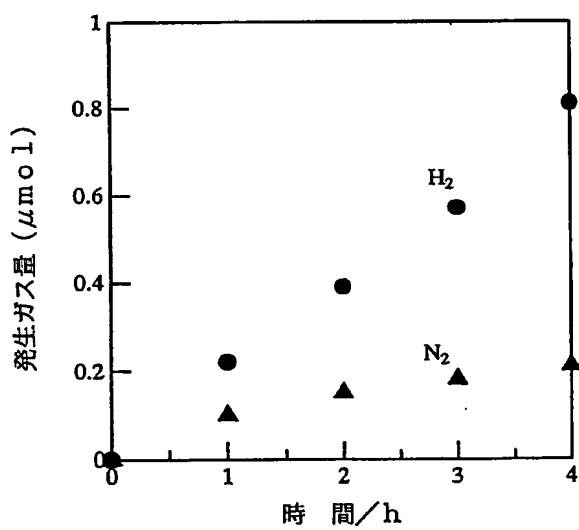


6 / 14

第10図

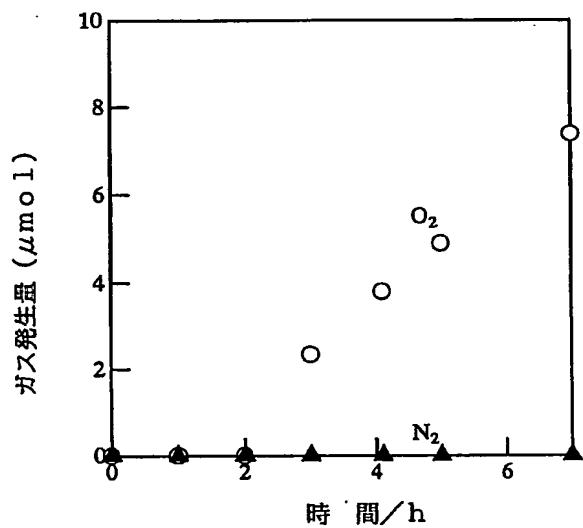


第11図

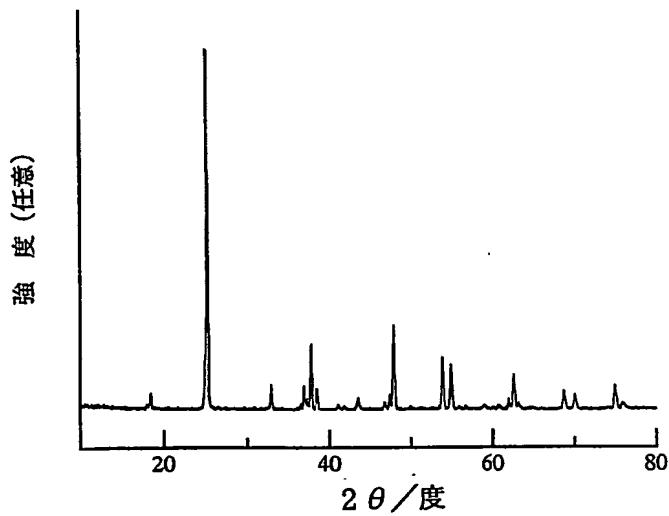


7 / 14

第12図

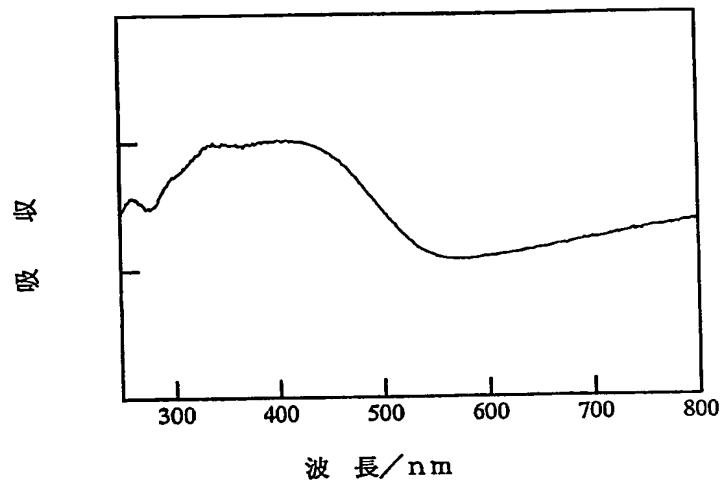


第13図

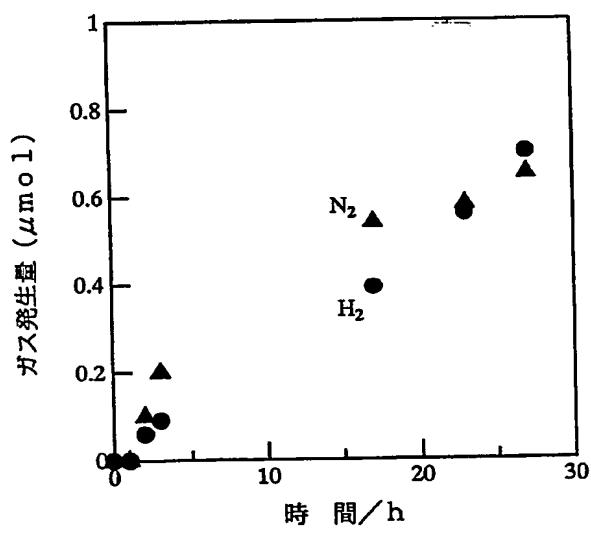


8 / 14

第14図

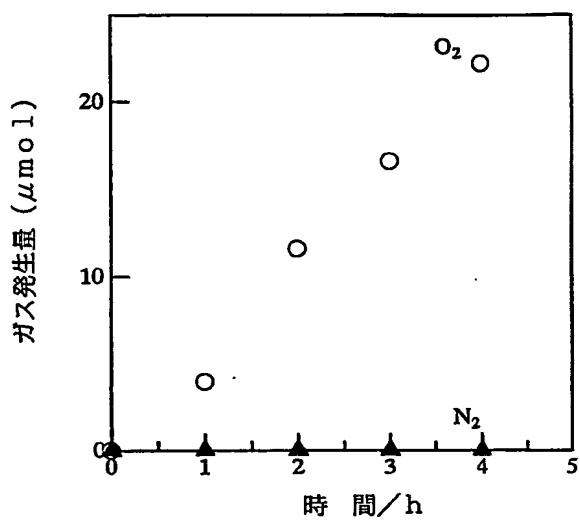


第15図

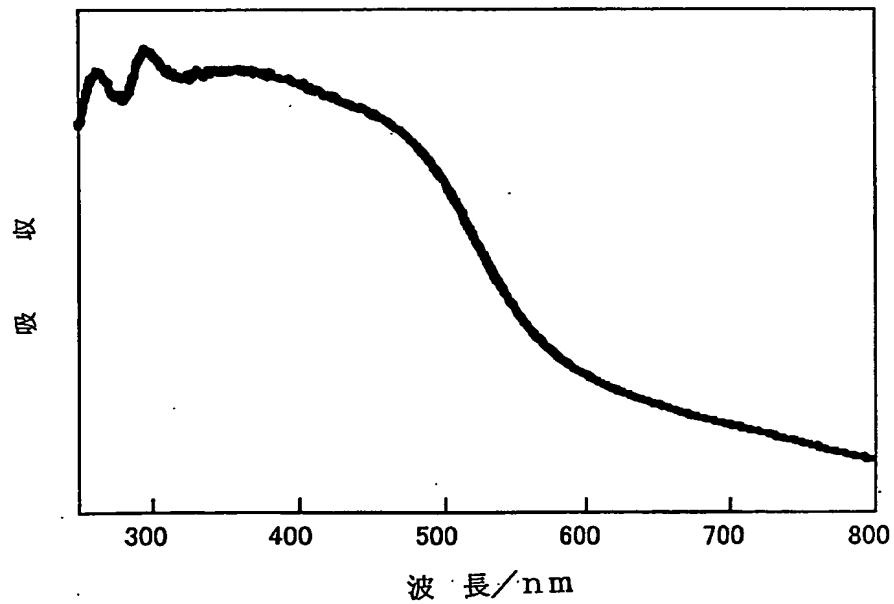


9 / 14

第16図

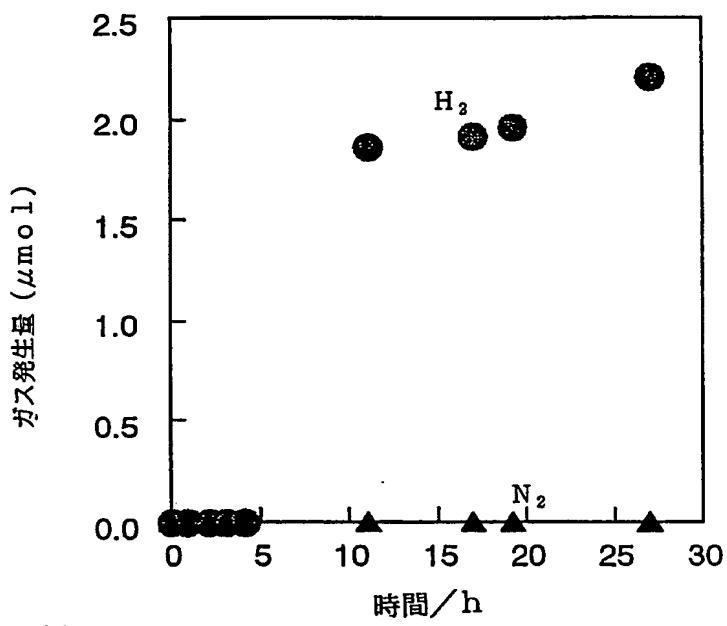


第17図

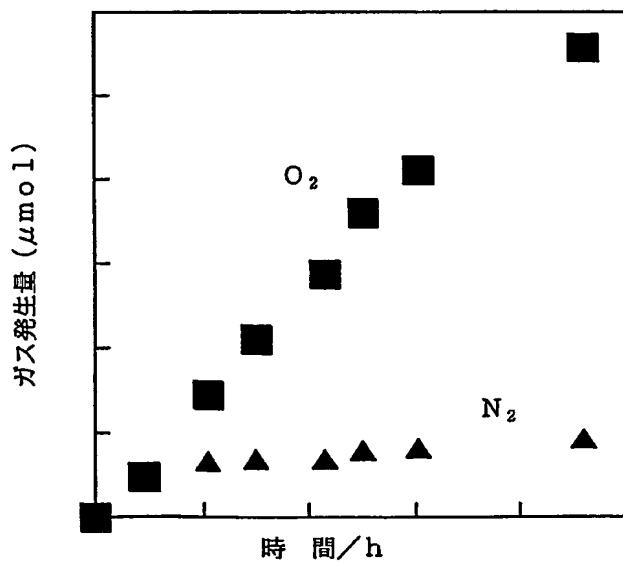


10 / 14

第18図

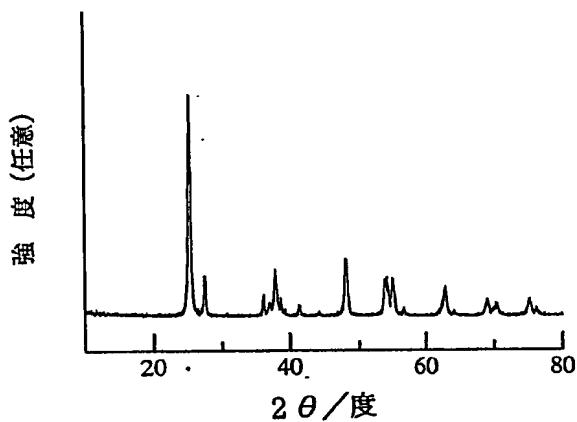


第19図

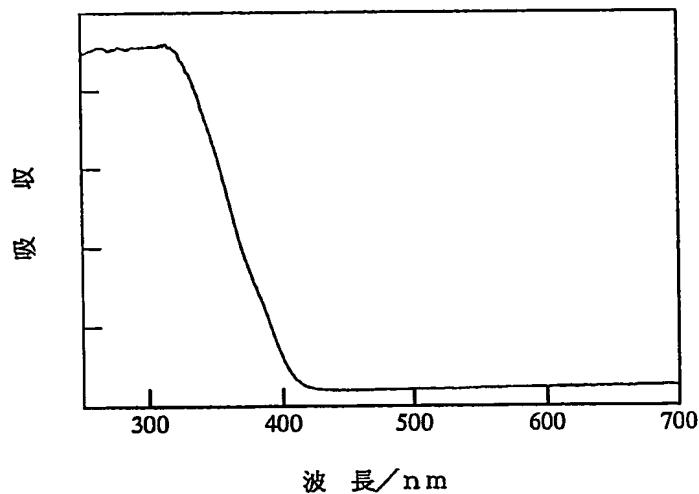


11/14

第20図；比1

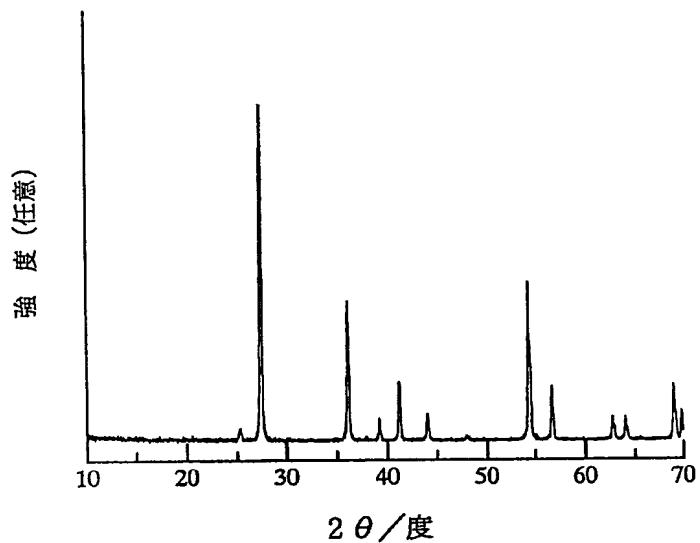


第21図；比1

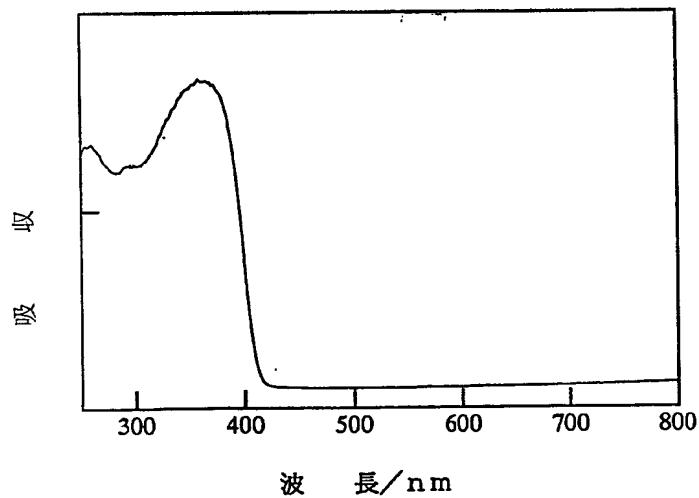


12/14

第22図；比2

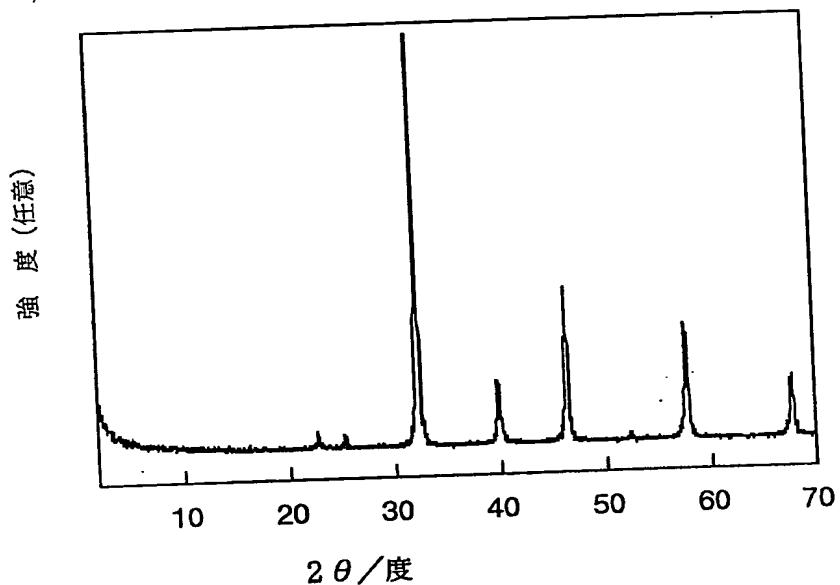


第23図；比2

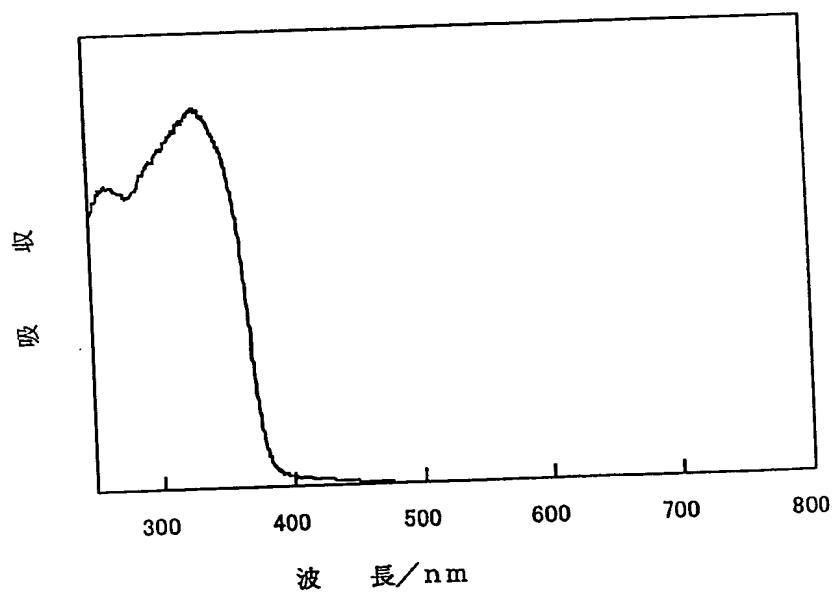


13 / 14

第24図；比3

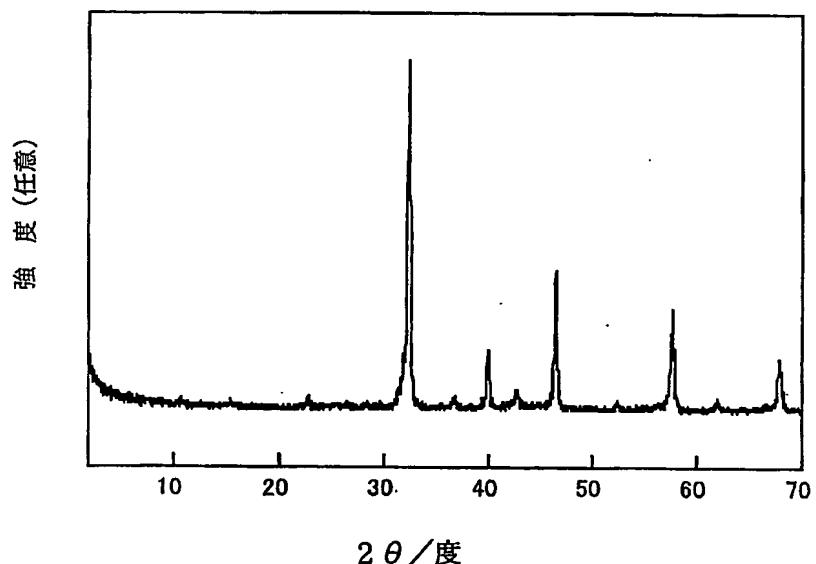


第25図；比3



14/14

第26図；比4



第27図；比4

